

DU

N° 568

PLATRAGE DES VINS

AU POINT DE VUE CHIMIQUE



SYNTHÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le 21 Décembre 1894

PAR

Joseph VIARD

Né à Sigean (Aude), le 5 juin 1870

LAURÉAT DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
(CONCOURS 1893-1894)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe



MONTPELLIER

IMPRIMERIE GUSTAVE FIRMIN ET MONTANE

(Ancien Hôtel de la Faculté des Sciences)

—
1894

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Professeurs

MM.

F. JEANJEAN (I. P. ☞), DIRECTEUR	Chimie analytique et Toxicologie.
L. COURCHET (I. P. ☞)	{ Histoire naturelle des médicaments Botanique
G. MASSOL (I. P. ☞)	<i>Physique.</i>
F. GAY (A. ☞)	<i>Pharmacie.</i>
C. ASTRE (A. ☞), chargé de cours	<i>Chimie générale.</i>

Cours complémentaires et auxiliaires

MM.

IMBERT, chargé du cours.	<i>Chimie minérale.</i>
JADIN, chargé du cours	<i>Minéralogie et Hydrologie.</i>
PLANCHON, chargé du cours. . .	<i>Matière médicale.</i>
JADIN, agrégé	<i>Pharmacie chimique.</i>
PLANCHON, agrégé	<i>Organographie.</i>

Agrégés

MM. C. ASTRE (A. ☞).
PLANCHON (A. ☞).
JADIN.
IMBERT, chargé des fonctions.

Secrétaire H. GOT (I. P. ☞).
Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (I. P. ☞).

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les Candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

Reconnaissance éternelle.

A MES FRÈRES

Témoignage d'affection.

A MES PARENTS ET A MES AMIS

J. VIARD.

A Monsieur le Professeur JEANJEAN

DIRECTEUR
DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

A Monsieur le Professeur ASTRE

PROFESSEUR
A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

A Monsieur Albert FÉCAMP

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES LETTRES
BIBLIOTHÉCAIRE UNIVERSITAIRE

Témoignage de vive gratitude.

A MES MAITRES

J. VIARD.

INTRODUCTION

S'il est une question toute d'actualité et qui intéresse à la fois la chimie, l'hygiène, la viticulture, le commerce et le public, c'est assurément celle des vins plâtrés.

En deçà comme au delà des Pyrénées, beaucoup de vins ont les mêmes défauts, et avec un degré alcoolique très élevé restent d'une platitude désespérante, et sont aussi désagréables au goût que leur défaut de couleur et de limpidité l'est à l'œil de l'acheteur ou du consommateur : d'où est venu l'usage de plâtrer pour améliorer certains moûts. De l'avis de tous, nul autre agent que le plâtre ne peut donner aussi simplement des résultats aussi complets.

La question du plâtrage des vins a été soulevée ces derniers temps par suite des pertes entraînées par la réglementation à laquelle est soumise l'emploi du plâtre. Aussi nous a-t-il paru intéressant de faire l'étude chimique du plâtrage, laissant à d'autres plus autorisés le soin d'aborder l'examen du côté hygiénique de la question.

Nous avons scindé notre travail en plusieurs chapitres :

Chapitre I^{er}. — Définition et historique.

Ch. II. — Action du plâtre sur les moûts.

§. I. Effets physiologiques.

§. II. Effets physiques.

§. III. Effets chimiques.

Ch. III. — Sulfate de potasse contenu dans les vins naturels.

Ch. IV. — Sulfate de potasse introduit dans le vin par le plâtrage.

Ch. V. — De la tolérance des vins plâtrés.

Ch. VI. — Evaluation du plâtrage.

Nous avons accompli notre tâche. Nous espérons que notre Jury jugera notre travail avec indulgence et nous tiendra compte des efforts que nous avons faits.

Nous regrettons que les circonstances ne nous aient pas permis de poursuivre jusqu'au bout le but que nous nous étions proposé.

Arrivé au terme de nos études, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos Maîtres de l'Ecole supérieure de pharmacie pour la bienveillance qu'ils nous ont témoignée dans le cours de nos études.

Nous remercions, en particulier, M. le professeur Jeanjean, directeur de l'Ecole Supérieure de pharmacie, et M. le professeur Astre, des conseils éclairés qu'ils nous ont prodigués.

Nous tenons aussi à remercier MM. les professeurs Gay et Imbert, qui nous ont donné de précieuses indications pour ce travail.

Que M. A. Fécamp, professeur à la Faculté des Lettres, dont la sollicitude et la bienveillance ne nous ont jamais fait défaut, veuille bien accepter ici l'hommage de notre profonde gratitude.

DU

PLATRAGE DES VINS

AU POINT DE VUE CHIMIQUE

CHAPITRE PREMIER

DÉFINITION.— HISTORIQUE

L'opération du plâtrage consiste à mélanger les raisins soit intimément, soit par couches, avec du gypse brûlé et à soumettre le tout au foulage.

Rarement, c'est le vin fait qui reçoit une addition de plâtre.

Le plâtre employé doit être bien blanc et en poudre très fine. Il doit être aussi pur que possible et ne doit contenir ni chaux libre, ni sels de magnésie, ni surtout de sulfure de calcium.

On employait autrefois 250 à 300 grammes de plâtre blanc pour un poids de raisin pouvant donner l'hectolitre de vin environ, c'est-à-dire à peu près 125 kilos de vendange.

Le plâtrage est une pratique fort ancienne, puisqu'elle remonte aux temps des Grecs et des Romains. Elle est aussi

ancienne que la vinification dans tout le bassin de la Méditerranée (Provence, Languedoc, Roussillon).

Elle est généralement pratiquée dans le midi de la France (Pyrénées-Orientales, Aude, Hérault, Gard, Bouches-du-Rhône, Var), dans quelques contrées de l'Espagne, du Portugal, de l'Italie et des Iles de la Méditerranée.

Cette pratique n'est pas considérée comme une fraude dans les contrées que nous venons de citer, mais plutôt comme un moyen d'aviver la couleur des vins, de hâter leur clarification et en empêchant les fermentations ultérieures, de favoriser leur conservation, surtout quand ils doivent être exportés. Le plâtrage des vins paraît avoir été découvert en Afrique, d'où il serait passé en Grèce, et ensuite en Italie.

Les anciens connaissaient le plâtrage : les Géoponiques disaient que le plâtre absorbait l'humidité en excès dans le vin. Les vins les plus renommés de l'antiquité étaient plâtrés : ceux de Chio, de Samos, de Céphalonie.

Du temps des Romains, le plâtrage était usité dans l'île de Crète et dans l'Afrique septentrionale. Pline en parle déjà dans ses ouvrages (livre XIV) : *Africa gypso mitigat asperitatem*.

Cette pratique était usuelle et déjà fort répandue dans plusieurs départements vinicoles de France, lorsque, en 1849, un certain M. Sérane se fit breveter pour un perfectionnement dans le travail des vins, qui ne consistait en autre chose qu'en une addition au moût d'une certaine quantité de plâtre.

Enfin, l'usage du plâtrage n'a pris une réelle extension qu'en 1853, c'est-à-dire au plus fort des ravages de l'oïdium. La mauvaise qualité des récoltes avait donné une grande faveur au plâtrage. C'est à partir de ce moment qu'on s'occupa de le réglementer.

En 1854, la Chambre de Commerce de Montpellier chargea une commission, composée de trois chimistes éminents : MM. Bérard, Chancel et Cauvy, de lui faire un rapport sur la

question de savoir si l'introduction du plâtre dans la vendange pendant la vinification peut communiquer au vin des propriétés délétères.

En 1856, le Conseil consultatif d'hygiène, adoptant les conclusions du travail de MM. Bérard, Chancel et Cauvy, dit qu'il n'y avait aucune raison pour interdire la vente et la libre circulation du vin plâtré, qui ne saurait légalement être assimilé à aucune mixtion nuisible à la santé. Une circulaire du 21 juillet 1858 accorda une immunité complète aux vins plâtrés.

Cependant, dès cette année 1858, une circulaire du ministre de la guerre avait fixé un maximum de 4 grammes de sulfate de potasse par litre dans les vins destinés à la consommation de l'armée.

En 1862, le Comité d'hygiène, consulté de nouveau sur les vins plâtrés, ne se croit pas suffisamment autorisé pour modifier les conclusions du rapport précédent ; mais l'un des membres, M. Lévy, proteste contre l'immunité accordée aux vins plâtrés.

C'est à partir de cette époque que l'on entreprit des recherches, plus précises sur les vins plâtrés, et parmi celles-ci se placent au premier rang les travaux de MM. Bussy et Buignet.

Une circulaire ministérielle du 16 août 1876 réduisit à 2 grammes la quantité de sulfate de potasse tolérée par litre dans les vins destinés aux subsistances militaires.

Le Comité d'hygiène, consulté de nouveau en 1879, a fait, par l'organe de M. Legouest, un rapport dans lequel il est dit que l'immunité absolue dont jouissent les vins plâtrés ne doit plus être officiellement admise, et une circulaire ministérielle du 27 juillet 1880, de M. Cazot, a interdit sous peine de poursuites à titre de falsification le commerce des vins contenant une quantité de sulfate de potasse supérieure à 2 grammes par litre. Mais les clameurs des vignerons ont réussi à faire proroger l'application de cette circulaire jusqu'au 11 juillet 1891.

CHAPITRE II

ACTION DU PLÂTRE SUR LES MOÛTS

Le plâtre est généralement ajouté à la vendange, car l'addition du plâtre au vin fait est sans utilité, ainsi que nous le verrons plus loin.

MM. Portes et Ruysen disent : « Autant nous sommes loin de blâmer la pratique du plâtrage des moûts dans des proportions convenables, autant nous comprenons peu celle du plâtrage des vins. »

Les effets du plâtrage à la cuve sont de trois ordres différents :

1° Effets physiologiques sur le ferment : fermentation complète et rapide.

2° Effets physiques : défécation, limpidité.

3° Effets chimiques : action sur certains sels naturels du moût et formation de combinaisons salines nouvelles.

§ I. *Effets physiologiques.*

On sait que la fermentation vineuse est la transformation du sucre du moût de raisin en alcool, acide carbonique, acide succinique et glycérine sous l'influence des ferments organisés ou levûres qui enlèvent au sucre l'oxygène nécessaire à leur respiration (Pasteur).

Les agents de la fermentation alcoolique ou levûres appartiennent au genre *Saccharomices* et au genre *Carpozyma* (Engel) du grand groupe des champignons. Comme ceux-ci, ils sont

privés de chlorophylle, et par suite incapables de créer des hydrates de carbone aux dépens de l'acide carbonique de l'air, et comme eux aussi, ils sont parasites et se nourrissent aux dépens du milieu où ils végètent.

La plus importante de ces levûres est le *Sacharomyces cerevisiae*.

Puis viennent le *S. ellipsoïdeus* ou ferment du vin, le *S. pastorianus*, variété de ce dernier, le *S. conglomeratus* qu'on trouve dans les moûts de raisin vers la fin de la fermentation, le *S. exiguus*, le *S. Reesii* qui accompagne le *S. ellipsoïdeus* dans les moûts de vins rouges, le *Carpozyma apiculatum*, qui, d'après Engel, est le ferment alcoolique le plus abondant qu'on trouve dans la plupart des moûts des fruits en fermentation ; enfin le *S. mycoderma* ou *S. vini*, qui n'est ferment alcoolique que dans des circonstances exceptionnelles.

Au point de vue de leur composition, les levûres ont donné lieu à un grand nombre d'analyses.

D'après Belohoubeck, la composition immédiate de la levûre pourrait être représentée ainsi qu'il suit :

	Levûre fraîche	Levûre desséchée
Eau	68,02	
Matières azotées	13,10	40,98
Matières grasses	0,90	2,80
Cellulose	1,75	5,47
Matières amylacées	14,10	44,10
Acides organiques	0,34	1,06
Matières minérales	1,77	5,54
Matières sableuses mêlées.	0,02	0,05
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

L'analyse classique des cendres faite par Mitscherlich est :

	Levûre haute	Levûre basse
Acide phosphorique	53,9	59,4
Potasse	39,1	28,3
Magnésie	6,00	8,1
Chaux	1,00	4,2

Les levûres, étant des champignons, sont inaptes, comme la généralité de leurs congénères, à créer des hydrates de carbone et à faire avec le seul azote de l'air des matières azotées ; or, comme elles renferment, ainsi que l'indiquent les analyses, ces deux groupes de substances unies à des sels minéraux, il faudra bien que les trois sortes d'aliments nécessaires à la fois aux animaux et aux champignons, c'est-à-dire à tous les êtres privés de chlorophylle, collaborent aussi à leur nutrition. Les expériences de Pasteur démontrent que si l'aliment minéral vient à manquer tout à fait, la fermentation, même dans un milieu sucré, devient impossible. Les sels minéraux les plus nécessaires sont, par gradation : les phosphates, les sels de potasse, de magnésie et de chaux. Il ne sera donc pas étonnant que l'un de ces sels favorise la fermentation.

En effet, M. Audouynaud, professeur à l'Ecole d'agriculture de Montpellier, a fait, au mois de septembre 1886, des expériences comparatives qui démontrent qu'en présence du plâtre la fermentation commence plus vite, atteint plus rapidement son maximum d'activité et se termine plus rapidement.

M. Audouynaud a suivi la fermentation de deux sortes de moûts, et s'est aperçu, en mesurant chaque jour l'acide carbonique dégagé, que la présence du plâtre donnait un surcroît d'activité au ferment du vin. Dans les moûts plâtrés, cette activité du ferment atteint un maximum plus tôt que dans les moûts non plâtrés, d'après M. Audouynaud ; et ce maximum est plus élevé : de telle sorte que la fermentation est presque achevée en quelques jours pour les premiers, et se prolonge parfois très longtemps dans les seconds.

M. Audouynaud dit qu'il paraît résulter de toutes ses observations que le ferment du vin a dû utiliser une partie du plâtre, soit comme élément sulfuré, soit pour sa chaux, soit encore pour son oxygène, ce dernier remplissant le rôle que l'oxy-

gène de l'air joue directement dans le moût quand on aère celui-ci (Pasteur).

Enfin, dit M. Audouynaud, si, comme les faits précédents me paraissent le démontrer, le plâtre active la vie du ferment et doit par cela même enrichir rapidement la liqueur en alcool, la durée de la fermentation étant très abrégée, les ferments secondaires, qui pourraient plus tard altérer le vin, sont arrêtés dans leur développement. Cet arrêt doit placer le vin dans des conditions meilleures de conservation. Le plâtrage de la vendange serait, quant au résultat final, comparable à un vinage anticipé.

Ainsi donc, physiologiquement, le plâtre comme l'oxygène de l'air active la fermentation alcoolique en faisant bourgeonner les jeunes levûres et réveillant les vieilles endormies et infertiles.

Par suite de l'euvahissement prompt des moûts par le ferment alcoolique, la concurrence vitale est en faveur de ce dernier : l'alcool qui se produit alors semble mettre un obstacle à l'activité des ferments parasites qui accompagnent toujours dans la cuve les levûres de vin.

Dès lors, les fermentations secondaires ne s'effectuant plus ou mal, les alcools supérieurs ne se développent pas ; les organismes inférieurs de l'ordre des schizomycètes ayant perdu toute activité, les fermentations bactériennes ne se produisent plus.

Ainsi donc, M. Audouynaud explique la conservation plus grande des vins qui proviennent des moûts plâtrés en montrant que le plâtre active la vie du ferment et enrichit par cela même le vin en alcool : d'où il résulte que les ferments secondaires sont arrêtés dans leur développement.

Nous verrons plus loin que, pour expliquer cette propriété du plâtre de concourir à la conservation des vins, on a aussi admis que le sulfate de chaux jouit du pouvoir de précipiter

une matière albuminoïde qui facilite les fermentations secondaires.

M. Cotton dit que là ne se borne pas le rôle du sulfate de chaux. Il dit avoir constaté d'une manière générale la présence de l'acide sulfureux à l'état de combinaison dans les vins plâtrés. Cela ne doit pas nous étonner, puisque des dosages précis de MM. Chuard et Jaccard ont décelé dans un vin naturel encore sur sa lie et avant tout soufrage 0,003 milligrammes d'acide sulfureux par litre.

M. Cotton croit que ces composés sulfureux prennent naissance par un fait de réduction du sulfate de chaux sous l'influence de la fermentation alcoolique et par un phénomène encore peu connu. L'acide sulfureux trouvé par MM. Chuard et Jaccard dans un vin naturel paraît provenir de la réduction par le ferment alcoolique de l'acide sulfurique qui existe normalement à l'état de sulfate dans les moûts de raisin.

En résumé, pour M. Cotton, la présence des composés oxygénés non saturés du soufre dans les vins plâtrés est un des éléments les plus puissants à la conservation de ces derniers.

Si, comme le croit M. Cotton, le sulfate de chaux, sous l'influence de la fermentation alcoolique, était réduit et par suite de l'oxygène mis en liberté, il serait possible que le ferment du vin utilise le plâtre non seulement pour sa chaux, qui rentre dans la constitution des levûres, mais encore pour l'oxygène qu'il mettrait en liberté sous l'influence de la fermentation alcoolique, comme le fait prévoir M. Audouinaud.

Car, en dehors des expériences de M. Audouinaud, nous devons parler d'un important travail de M. Dumas sur l'influence favorable de diverses substances sur la fermentation alcoolique. M. J.-B. Dumas a étudié l'action des sels sur les levûres, ce qui lui a permis de classer les sels en plusieurs catégories suivant leur différence d'action.

Parmi les sels qui favorisent la fermentation et qui permettent d'obtenir une fermentation totale du sucre, plus ou moins rapide, M. Dumas a classé le sulfate de chaux.

D'après les expériences de MM. Audouin et J.-B. Dumas il nous paraît donc démontré que le plâtre a une action sur la fermentation et par suite sur la conservation des vins.

D'après M. Portes, le plâtrage n'élèverait pas le titre alcoolique des vins, ainsi que l'indique le résultat de ses analyses que nous donnons plus loin.

M. A. Gautier, professeur à la Faculté de médecine de Paris, prétend au contraire que le plâtre augmente le titre alcoolique des vins en activant la vie des levûres viniques. Dès lors, grâce à la rapidité et à la vigueur plus grande de la fermentation vineuse qui enraye les fermentations parasitaires, la quantité des alcools secondaires et supérieurs, à bon droit réputés les plus dangereux, paraît diminuer.

§ II. — *Effets physiques*

Le plâtrage est un mode particulier de collage, c'est-à-dire un procédé artificiel de clarification.

Cette opération est basée sur ce fait expérimental, que toute matière lourde introduite dans un liquide trouble, entraîne avec elle en se déposant les corps étrangers que ce liquide tient en suspension. Elle est de toute nécessité pour les vins, car ces derniers même soutirés avec le plus grand soin sont, en général, loin de conserver une limpidité parfaite.

Il existe plusieurs sortes de clarifiants : les uns n'exercent qu'une action mécanique, les autres se combinent avec une partie des acides contenus dans le vin, d'autres enfin forment avec les divers principes des vins des combinaisons plus ou moins insolubles.

Le plâtre est du nombre des clarifiants qui se combinent avec une partie des acides contenus dans le vin.

Il a pour but de débarrasser le vin des produits insolubles, qui, par suite de la fermentation insensible, de l'oxydation, des combinaisons ou des doubles décompositions survenues entre les éléments anciennement et nouvellement formés, se sont lentement précipités ou sont encore en suspension.

Il est généralement aidé du soutirage, opération qui consiste dans la décantation du vin clair : elle élimine les matières protéiques, précipitées par le collage, et qui étaient éminemment propres à la nutrition de tous les ferments ; elle élimine aussi les ferments qui, étant donné une température convenable, peuvent avant de mourir et de se putréfier, vivre quelque temps aux dépens d'eux-mêmes et donner naissance à des produits de désassimilation, leucine, tyrosine, etc., qui amèneraient de véritables désastres dans le vin.

Voyons maintenant ce qui se passe dans la pratique du plâtrage à la cuve.

Dès que le raisin a été foulé en présence du plâtre, ce dernier tend à se dissoudre dans le liquide sucré qui a pris naissance : peu à peu la température s'élève de 25 à 30 degrés ; un litre de moût est alors capable de dissoudre jusqu'à 2 gr. 50 c. de plâtre. Mais, peu à peu, le moût sucré fermente ; de l'alcool prend naissance, et comme le sulfate de chaux est moins soluble dans ce nouveau liquide alcoolique que dans le précédent, il s'en précipite une certaine quantité qui augmente de plus en plus, jusqu'à ce que la fermentation s'arrête ; de telle sorte qu'il ne reste plus que des traces de plâtre (de 0 gr. 30 c. à 0 gr. 40 c.) dans le vin fait. Il ne faut pas oublier aussi que le froid qui se produit à la suite de la fermentation agit aussi dans le même sens que l'alcool pour amener la précipitation d'une certaine quantité de plâtre.

Mais dans sa retraite le plâtre n'est pas resté inactif ; en

s'hydratant il cristallise et forme, par l'entrecroisement de ses cristaux, un laciis à mailles serrées capables d'emprisonner les matières mucilagineuses de nature protéique tenues en suspension dans le vin, et pouvant les entraîner par dépôt.

Mais là ne s'arrête pas le rôle du plâtre, qui, après avoir agi comme agent mécanique direct, va maintenant agir d'une façon indirecte pour amener la clarification.

En effet, le rôle du plâtre a été plus profond : il a exercé une action chimique fort intéressante à étudier sur les éléments constituants du vin.

Nous empièterons quelque peu sur le paragraphe suivant, pour bien montrer ici toutes les actions physiques déterminées par le plâtrage.

On sait que, de tous les fruits, le raisin est le plus riche en crème de tartre, et que toutes les parties de sa grappe en sont remplies (8 à 9 grammes pour la quantité de raisins pouvant donner un litre de vin), si bien que, lorsque le moût se sera saturé de crème de tartre, il restera encore de ce sel une large provision en réserve. Nous avons dit plus haut que par l'effet du plâtrage le moût s'était saturé de sulfate de chaux, de telle sorte qu'à un moment donné, la crème de tartre et le sulfate de chaux agiront l'un sur l'autre pour donner naissance à du tartrate de chaux insoluble qui se précipite, balayant encore tout le milieu liquide et entraînant à sa suite tous les corps en suspension, comme le faisait précédemment le plâtre chassé par l'alcool et le froid.

On a dit aussi que les matières en suspension ou dans un état de demi-dissolution contenues dans le vin se combinaient avec les sels de chaux et formaient des composés calcaires insolubles et lourds qui se rassemblaient bien vite au fond des tonneaux. Il se ferait ainsi une véritable défécation, analogue à celle que l'on pratique pour purifier et clarifier le jus de betterave dans la fabrication du sucre où l'on emploie la chaux.

De l'ensemble de ces diverses précipitations locales est résulté, au sein même de la vendange, un véritable feutrage, de telle sorte que lorsque viendra l'écoulage du vin, ferments et débris seront reçus sur ce filtre d'un nouveau genre, et la limpidité du vin sera irréprochable.

En résumé, le plâtrage au point de vue physique comporte deux séries d'opérations : la clarification et la filtration.

Nous avons vu comment se faisait la clarification ; nous avons vu aussi comment les diverses précipitations locales avaient formé une sorte de filtre sur lequel étaient reçus les ferments et les débris au moment du soutirage.

Ce soutirage, qui consiste dans la décantation du vin clair, constitue une troisième opération mécanique qui doit toujours suivre le plâtrage.

Rappelons, enfin, que le plâtre comme agent mécanique non seulement donne au vin sa limpidité, mais encore aide à sa conservation en précipitant les ferments et les matières protéiques qui sont éminemment propres à la nutrition des ferments.

§ III. — *Effets chimiques*

Sous l'influence du plâtre, le vin n'est pas seulement devenu limpide et plus alcoolique, sa couleur s'est avivée : de violette elle est devenue rouge ; en terme de viticulture, il a pris du brillant. Cette qualité, indépendante des deux premières, est le résultat d'une action chimique que nous allons maintenant étudier.

Avant d'aborder cette étude chimique, nous devons dire que l'augmentation d'acidité que l'on trouve dans les vins plâtrés serait due en partie, d'après M. Gautier, à la rapidité de la fermentation qui enraye dès le début la vie des ferments bacté-

riens propres à produire de l'ammoniaque et des composés alcalins divers.

Examinons les recherches faites en vue de déterminer les modifications que le plâtrage apporte dans la composition chimique des vins, en suivant l'ordre chronologique.

En 1854, MM. Bérard, Chancel et Cauvy, consultés par la Chambre de commerce de Montpellier sur la question des vins plâtrés, analysèrent comparativement un vin naturel d'origine authentique et le même vin qui avait été plâtré.

Ces éminents chimistes trouvèrent que la différence la plus saillante entre les cendres des deux vins, c'est que celles du vin naturel contiennent une forte proportion de carbonate de potasse et une faible dose de sulfate de potasse ; tandis que les cendres du vin plâtré sont riches en sulfate de potasse et pauvres en carbonate de la même base. Mais le carbonate de potasse ne préexistait pas dans le vin. Il a été produit par la calcination de la crème de tartre que ce liquide renfermait.

Dès lors, il est facile de comprendre ce qui s'est passé : le sulfate de chaux (plâtre) est un peu soluble dans le vin. S'y trouvant en présence du bitartrate de potasse (crème de tartre) il y a double décomposition et formation de deux nouveaux sels : le tartrate de chaux, qui à cause de son insolubilité se dépose avec l'excès de plâtre, et le sulfate de potasse, lequel est soluble et reste en dissolution.

Ainsi donc pour MM. Bérard, Chancel et Cauvy, le plâtre enlève à la crème de tartre la moitié de son acide tartrique pour former du tartrate de chaux qui se précipite, et dans la liqueur il reste la moitié de l'acide tartrique de la crème de tartre ; tandis que toute la potasse passe à l'état de sulfate neutre de potasse.

La formule chimique qui représente la réaction est la suivante :



Une proportion plus forte de plâtre étant ajoutée au vin, l'excès ne paraît prendre aucune part à la réaction. On le retrouve inaltéré, en partie à l'état insoluble dans le dépôt, et en partie à l'état de solution dans la liqueur.

En 1859, le Conseil de santé des armées chargea une commission, composée de MM. Thiriaux, Langlois, Tripier et Poggiale, de faire l'analyse de plusieurs échantillons de vins plâtrés et non plâtrés provenant des départements de l'Hérault, du Var et des Pyrénées-Orientales

Voici les résultats de l'analyse pour un litre de vin plâtré ou non plâtré. Ces résultats indiquent quels sont les effets généraux du plâtrage sur la composition des matières minérales du vin.

VINS DE MONTPELLIER

	Non plâtrés	Plâtrés
Sulfate de potasse	0,395	2,996
Sulfate de chaux	0,000	0,235
Carbonate de potasse . . .	1,869	0,000
Phosphate de chaux . . .		
Phosphate de magnésie {	0,525	0,995
Alumine		
Silice et sesquioxyde de fer	0,035	0,035
Chaux	0,082	0,142
Magnésie	0,066	0,037
Phosphate de potasse . . .	quant. sens.	0,000
Chlorures	traces	quant. sens.
	2,972	4,480

Les conclusions de l'étude faite par la Commission sont que le plâtrage a pour conséquence de faire disparaître du vin certains sels, le bitartrate de potasse et le phosphate de potasse qui sont précipités à l'état de sels de chaux, tandis qu'il se forme du sulfate de potasse, sel purgatif à la dose de 8 à 12 grammes.

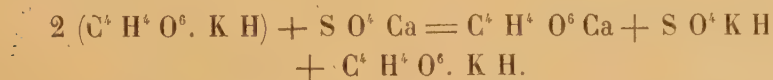
M. Poggiale ajoute que lors du plâtrage le carbonate de chaux qui entre dans la composition de tous les plâtres dans une proportion plus ou moins considérable, sature les acides du moût de raisin et précipite ainsi les phosphates de chaux et de magnésie dissous à la faveur de ces acides.

En 1865, MM. Bussy et Buignet se proposèrent d'examiner de nouveau l'action qui s'établit entre les éléments du vin et du plâtre et pensèrent qu'il convenait d'abord de ramener cette action au cas le plus simple : celui du tartrate acide de potasse et du sulfate de chaux purs, réagissant au sein d'un liquide formé par un mélange d'alcool et d'eau dans les proportions moyennes qui constituent le vin.

Ces savants chimistes prirent d'abord la quantité de sulfate de chaux théoriquement nécessaire pour décomposer un poids donné de tartrate acide de potasse (0 gr. 915 de sulfate pour 2 gr. de bitartrate). Après un contact suffisant, la portion insoluble fut séparée du liquide à l'aide du filtre, et la liqueur ainsi que le dépôt furent examinés à part. L'analyse fit voir que le dépôt était uniquement formé de tartrate de chaux, tandis que la liqueur renfermait tout l'acide sulfurique du sulfate de chaux, toute la potasse et la moitié de l'acide tartrique du bitartrate de potasse.

Comment se trouvent groupés ces éléments dans la dissolution ? Telle est la question qu'il s'agit d'élucider.

Les chimistes de Montpellier avaient admis que la potasse et l'acide sulfurique étaient unis à l'état de sulfate neutre de potasse. MM. Bussy et Buignet admirent, au contraire, qu'il se formait du bitartrate de potasse et du bisulfate de potasse, suivant l'équation :



Cette conclusion est tout à fait différente de celle des chi-

mistes montpelliérains, surtout au point de vue hygiénique de la question.

MM. Bussy et Buignet ont constaté que le titre acidimétrique de la liqueur n'avait pas changé, ce qui doit être, puisque, en somme, l'action du sulfate de chaux a pour principal effet de transformer une portion de la crème de tartre en quantité équivalente de bisulfate de potasse, dont l'acidité est la même. Ce fait est important à retenir. Il apprend qu'en plâtrant un vin décuvé, c'est-à-dire séparé du marc, on n'augmente pas son acidité. Le seul effet produit est un simple collage physique.

Ces savants ont cherché ensuite ce qui se passe en présence d'un excès de plâtre, et ils ont observé que, quelle que soit la quantité de plâtre employée, le liquide renfermait les mêmes proportions d'acide sulfurique, de potasse, et d'acide tartrique que précédemment, plus une petite quantité de sulfate de chaux (0,30 à 0,40 centigrammes dans 1 litre) correspondant à la solubilité de ce sel dans l'eau alcoolisée employée à la température de l'expérience. La réaction a donc lieu équivalent à équivalent. Le surplus du plâtre ajouté reste dans le dépôt.

Presque en même temps, M. Chancel faisait observer qu'il ne devait pas être indifférent d'ajouter du plâtre à la vendange ou dans le vin décuvé. Lors du plâtrage du moût pendant la fermentation, on peut se trouver à la fois en présence d'un excès de plâtre et d'un excès de crème de tartre, puisque la quantité de raisins du Midi qui donne un litre de vin (renfermant 2 gram. à 2 gram. 50 de crème de tartre) contient 8 à 9 gram. de ce sel. A mesure que le plâtre réagit sur la crème de tartre dissoute, le marc en fournit de nouvelles doses qui entrent en dissolution et sont décomposées à leur tour. Il faut donc pour se rendre compte de ce qui se passe quand on plâtre la vendange, faire réagir un excès de sulfate de chaux sur des

liquides alcoolisés saturés de bitartrate de potasse et en présence d'un excès de ce sel.

Dans ce but, de l'eau contenant 10 0/0 d'alcool a été maintenue pendant trois jours à la température de 35 degrés en présence d'un excès des deux sels, puis abandonnée à 12 degrés, jusqu'à ce qu'elle cessât de déposer des cristaux. Elle possédait alors une acidité égale à 2 gram. 11 d'acide tartrique. Une solution simplement saturée de tartre à 12 degrés, sur laquelle on avait fait réagir un excès de plâtre, ne contenait que 0 gr. 97 d'acide tartrique libre.

On voit que les deux conditions dans lesquelles s'est placé M. Chancel ne font que reproduire: l'une le plâtrage à la cuve, l'autre le plâtrage du vin fait. Aussi ces résultats sont-ils pleinement confirmés par les expériences suivantes: En analysant du vin dont la fermentation s'était accomplie en présence d'un excès de plâtre (1 kilogr. par hect.), M. Chancel a trouvé 2 gr. 17 de potasse à l'état de sulfate et 3 gr. 50 d'acide tartrique libre; le vin provenant des mêmes raisins fermentés sans addition de plâtre ne contenait que 0 gr. 585 de potasse à l'état de bitartrate, ce qui correspond à 1 gr. 86 seulement d'acide tartrique supposé libre.

Les nombres ci-dessus démontrent, dit M. Chancel, que l'addition d'une quantité suffisante de plâtre a pour effet de faire passer dans le vin la presque totalité de la potasse contenue dans le raisin à l'état de tartre, et d'augmenter ainsi la richesse de ce liquide en acide tartrique. Il en résulte que les marcs des vins plâtrés à haute dose doivent perdre une quantité très considérable de potasse, conclusion qui explique ce fait, qui n'avait pas échappé à la sagacité de M. H. Marès, que ces marcs ont une bien moindre valeur comme engrais que ceux des vins peu ou point plâtrés.

En 1881, M. R. Kayser, de Nürberg, a repris la question du

plâtrage. Ses observations nous semblent trancher le différend dans le sens des conclusions des chimistes français.

Dans la même année, M. Magnier de la Source démontrait qu'un mélange de sulfate neutre de potasse et d'acide tartrique en solution hydroalcoolique, donnait naissance à des cristaux de crème de tartre ; que, par conséquent, de l'acide sulfurique avait été mis en liberté.

En 1884, M. Magnier a entrepris de nouvelles recherches sur le plâtrage de la vendange.

Ce chimiste partagea en deux lots 20 kilogrammes de raisins de Saragosse bien mûrs. L'un de ces lots fut additionné de 100 grammes de sulfate de chaux pur. Tous les deux, après écrasement des grains, furent soumis à la fermentation spontanée ; au bout de vingt jours, les vins furent soutirés, filtrés et analysés ; ils avaient la composition suivante :

	Vin non plâtré	Vin plâtré
Alcool (titre centésimal)	12,00	12,20
Extrait sec, par litre pris à 100°	23,30	27,30
Sucre réducteur, par litre	1,54	1,46
Crème de tartre, par litre	1,94	0,00
Acidité totale (en acide sulfurique)	2,58	3,18
Cendres solubles	2,06	5,38
Cendres insolubles.	0,66	0,61
Ces cendres contenaient :		
Partie soluble	Acide carbonique	0,56 0,08
	Acide sulfurique	0,23 2,76
	Chlore.	0,18 non dosé
	Sodium	traces traces
	Potassium	1,12 2,46
	Calcium	0,00 0,04
Partie insoluble	Acide phosphorique	0,20 0,19
	Acide carbonique	0,22 0,15
	Acide sulfurique	0,00 0,07
	Chaux	0,17 0,15
	Magnésie	0,06 0,06

D'après ces données, les cendres solubles avaient la composition suivante :

Carbonate de potasse . .	1,289	0,176
Chlorure de potassium . .	0,388	non dosé
Sulfate de potasse . . .	0,412	3,000

M. Magnier remarque d'abord que la crème de tartre qu'il a dosée directement dans le vin non plâtré (1 gr. 94 par litre) ne devrait laisser par son incinération que 0 gr. 712 de carbonate de potasse dans les cendres, tandis qu'elles en renferment 1 gr. 289. Il en conclut, avec raison, qu'il doit y avoir dans le vin d'autres sels organiques de potasse que la crème de tartre. La différence entre 1 gr. 289 et 0 gr. 712, soit 0 gr. 577, représente la quantité de carbonate de potasse produite par la calcination de ces sels organiques indéterminés. Si le plâtre n'agissait que sur la crème de tartre, on devrait retrouver dans les cendres du vin plâtré ce même poids de 0 gr. 577 de carbonate de potasse ; mais on ne trouve qu'un poids bien plus faible, seulement 0 gr. 176. Cela indique que le plâtre a décomposé aussi ces combinaisons organiques et a transformé leur potasse en sulfate.

Quelle est la nature de ces combinaisons ? M. Magnier croit pouvoir affirmer que ce sont des composés neutres ou doués d'une acidité très faible.

Pour un excédent de potassium de 1 gr. 34 dans le vin plâtré, l'acidité du vin aurait dû s'accroître, si cet excédent tenait à la crème de tartre fournie par la pulpe, de 1 gr. 68 (en acide sulfurique). Or, elle ne s'est augmentée que de 0 gr. 52. Il faut donc que les combinaisons potassiques ainsi décomposées par le fait du plâtrage soient formées par des matières neutres ou à peine acides.

Comme on le voit, le plâtrage à la cuve n'a augmenté l'acidité que du tiers du nombre indiqué par la théorie.

M. Magnier conclut donc de ses expériences que la potasse ainsi introduite dans le vin ne provient que pour un tiers de la crème de tartre empruntée à la pulpe : le reste doit avoir pour origine une combinaison de cette potasse avec une substance neutre, peut-être avec une des matières colorantes que le plâtrage emprunterait à la pellicule et introduirait ainsi dans le vin.

Ces combinaisons potassiques à acidité minime, qui paraissent constituer la plus grande partie des sels de potasse, se dissolvent dans le moût à la faveur du plâtrage, y trouvent du plâtre en excès et se précipitent à l'état de tartrate de chaux, peut-être de tannates spéciaux, tandis que la potasse, qui était combinée à ces matières peu acides, va former du sulfate de potasse qui se dissout dans le vin.

M. Gautier croit que c'est plutôt en agissant sur les albuminates du jus que le plâtrage introduit dans le vin des sulfates alcalins, sans modifier proportionnellement l'acidité de la liqueur, l'albumine s'unissant à la chaux qui la précipite, contribuant ainsi à assurer la conservation du vin.

De telle sorte que l'acidité définitive du vin résultant est plus élevée qu'elle n'aurait été si le moût n'eût pas été plâtré, mais l'est deux fois moins que si le sulfate de chaux n'avait décomposé que la crème de tartre.

Cette acidité totale devrait théoriquement augmenter du double de celle de la crème de tartre primitive, soit en moyenne d'une quantité correspondant à 4 gr. de crème de tartre, ou à 1 gr. 05 d'acide sulfurique par litre. Mais, en fait, cette augmentation d'acidité ne peut pas dépasser la moitié de cette valeur, soit 0 gr. 50 calculée en acide sulfurique monohydraté.

D'après les observations directes faites par M. Magnier, l'acidité totale ne s'accroîtrait que de 0 gr. 13 par gramme de sulfate de potasse dont le plâtrage enrichit un litre de vin.

M. Gauthier admet que le plâtrage augmente l'acidité du vin de 0 gr. 25 (calculé en acide sulfurique) par litre pour chaque gramme de sulfate de potasse trouvé dans ce volume de liquide.

De cette augmentation définitive d'acidité résulte en partie la couleur plus vive, plus rouge du vin.

M. Magnier a remarqué que dès le début de la fermentation, le vin plâtré prenait une belle coloration rouge vif, tandis que le vin non plâtré se colore péniblement, en conservant d'ailleurs une teinte jaunâtre.

D'après M. Gautier, par cette augmentation d'acidité, les œnolates ferreux neutres contenus dans le vin et qui lui donnent sa teinte bleuâtre se transforment en sels acides de couleur rouge, plus solubles et moins oxydables.

M. Magnier se demande ensuite comment sont groupés dans le vin la potasse, l'acide sulfurique et l'acide tartrique. Faut-il admettre que ce liquide renferme du bisulfate neutre de potasse et de l'acide tartrique libre, ou bien du bisulfate de potasse et de la crème de tartre ? Si le plâtre, dans sa réaction sur la crème de tartre, pendant la fermentation, fournissait du bisulfate de potasse, en évaporant et calcinant du vin plâtré, le bisulfate serait transformé en sulfate neutre avec perte de la moitié de son acide sulfurique. Le dosage de l'acide sulfurique dans les cendres et dans le vin conduirait à des nombres très différents. Or, cela n'est pas. On retrouve dans les cendres la même quantité d'acide sulfurique que dans le vin. Donc les choses se passent pendant la fermentation comme l'avaient indiqué depuis longtemps MM. Bérard, Chancel et Cauvy. Mais faut-il en conclure que le vin renferme du sulfate neutre de potasse et de l'acide tartrique libre ? Les faits prouvent le contraire. Tout le monde sait que les vins plâtrés déposent du tartre dans les tonneaux autant que les vins non plâtrés. Il faut donc que l'acide tartrique réagisse ultérieurement sur le

sulfate de potasse et produise du bisulfate de potasse et de la crème de tartre.

Le résultat final est donc pour M. Magnier celui qu'exprime l'équation de MM. Bussy et Buignet.

Mais M. Magnier n'admet pas que l'action du plâtre sur la crème de tartre produise d'emblée du sulfate acide de potasse. MM. Chancel et Gautier sont du même avis. Ces deux savants chimistes admettent, avec M. Magnier, qu'il se forme au début du sulfate neutre de potasse, avec mise en liberté d'une quantité équivalente d'acide tartrique.

M. Gautier a fait des expériences nombreuses sur le poids des extraits secs laissés par des vins du Midi assez variés. Lorsque le plâtrage est employé avant la fermentation, dit M. Gautier, il a pour effet d'enlever à la pulpe environ deux fois autant de crème de tartre qu'il y en avait dans le moût primitif. En calculant d'après ces données, M. Gautier a trouvé que dans les vins du Midi contenant, lorsqu'ils ne sont pas plâtrés, de 1 gr. 50 à 2 gr. 50 de tartre, le plâtrage introduisait par litre :

1° Dans le cas de 1 gr. 50 de tartre

introduits dans le vin	{	2,0 de sulfate de potasse.
par le plâtrage		1,7 d'acide tartrique.
		0,25 de plâtre.
introduit en tout . . .		3,95 de résidu fixe.
en place de		1,50 de crème de tartre,
d'où augmentation du		
résidu sec		2,45 par litre.

2° Dans le cas de 2 gr. 50 de tartre

introduits dans le vin	{	3,47 de sulfate de potasse.
par le plâtrage		2,99 d'acide tartrique.
		0,25 de plâtre.
Total		6,71 de résidu sec.
en place de		2,50 de crème de tartre.
d'où augmentation du		
résidu sec		4,21 par litre.

Donc, en moyenne, les vins plâtrés augmentent par litre de 3 gr. 43 de résidu sec ; ils contiennent 2 gr. 7 de sulfate de potasse de plus que les vins non plâtrés.

Dans les expériences qu'il a faites, M. Gautier a trouvé pour une moyenne de 12 vins plâtrés 22 gr. 6 d'extrait par litre. Il avait obtenu pour une moyenne de vins des mêmes années non plâtrés de cépages analogues de l'Hérault et de l'Aude 18 gr. 9 d'extrait par litre. On voit donc que ces deux nombres diffèrent de 3 gr. 7. L'augmentation de poids prévue par la théorie précédente est de 3 gr. 23 : ces résultats analytiques confirment suffisamment les considérations théoriques.

En 1887, M. Hugounenq, pharmacien fort instruit, proposait de remplacer le plâtrage des vins par le phosphatage. On fit des essais comparatifs pour se rendre compte de la valeur de ce nouveau procédé de vinification. Des analyses d'un certain nombre de vins plâtrés ou phosphatés sur le moût furent faites par M. Hugounenq, puis par M. le professeur Jeanjean, directeur de l'Ecole supérieure de pharmacie de Montpellier, et enfin par M. Gautier. Dans ces analyses, ces divers auteurs reconnaissent aux vins plâtrés les avantages qui leur ont été déjà attribués. M. Jeanjean, qui a dosé les gommes dans ces analyses, a observé que le poids du sucre réducteur et des gommes était généralement inférieur dans les vins plâtrés à ce qu'il était dans les mêmes vins naturels.

Dans la même année, M. Calmettes, de Narbonne, proposait de substituer le tartrage des moûts au plâtrage. Des analyses de vins provenant de moûts plâtrés, phosphatés et tartrés, furent faites par M. Gautier, au Laboratoire municipal et par M. Cromydis, directeur du laboratoire de la Chambre de Commerce de Narbonne. M. Portes, pharmacien en chef de l'hôpital de Lourciné, analysa aussi des vins qu'il avait lui-même plâtrés, phosphatés et tartrés sur le moût. De ces analyses, il résulte aussi bien que de celles de M. le professeur Jeanjean

que le plâtrage diminue le poids des gommés dans les vins.
Voici le résultat des analyses de M. Portes :

COMPOSITION RAPPORTÉE AU LITRE

	Moût soumis à la fermentation simple.	Mêmes raisins addi- tionnés de 4 gr. de sulfate de chaux par litre de vin à produire.
Alcool	9°3	9°
Extrait sec	26 gr. 2	27 gr. 80
Acidité	5 76	6 33
Gommes.	2 80	2 50
Glucose	0 88	1 13
Tannin	1 18	1 39
Crème de tartre	3 30	3 60
Cendres	2 72	4 36
Sulfate de potasse.	0 10	3 00
Acide sulfurique	0 05	1 425
Acide phosphorique	0 42	0 565
Potasse	1 17	1 565
Chaux	0 168	0 279

L'Ecole d'agriculture de Montpellier, chargée en 1887 par le Gouvernement d'étudier la question du plâtrage, répond par un rapport signé : Foëx, directeur de l'Ecole, que le plâtrage à 4 grammes par litre n'est pas nuisible.

M. Marty, pharmacien inspecteur, fit un rapport à l'Académie de Médecine, le 27 janvier 1888, sur les travaux de M. Foëx. La note dominante du savant rapport de M. H. Marty, est la présence du sulfate acide de potasse dans les vins plâtrés.

M. Marty, adoptant l'opinion de MM. Bussy et Buignet, prétend que l'action du plâtre sur la crème de tartre produit d'emblée du sulfate acide de potasse et donne, comme preuve, la présence de l'acide sulfurique libre constatée par MM. Bussy et Buignet, en additionnant d'alcool absolu une solution

dans laquelle on avait maintenu au contact du plâtre et de la crème de tartre.

Cette expérience, dit M. de Girard, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier, n'est pas concluante, puisque les mêmes auteurs ont observé que, dans une liqueur alcoolique d'égale richesse, l'acide tartrique décompose le sulfate neutre de potasse et met en liberté de l'acide sulfurique.

De plus, comme le fait remarquer M. de Girard, ce qui ressort avec plus de netteté de la lecture du mémoire de M. Marty, c'est précisément que les vins plâtrés renferment tout l'acide sulfurique à l'état de bisulfate. Cependant M. Marty, dans un second mémoire du 10 juillet 1888, adopte la formation du sulfate neutre de potasse par la réaction du sulfate de chaux sur les combinaisons organiques neutres à base de potasse.

M. de Girard admet, avec MM. Magnier et Gautier, que l'acide tartrique mis en liberté par le plâtrage décompose dans une certaine mesure le sulfate neutre de potasse, surtout dans un milieu contenant de l'alcool, comme le vin. Il y a donc formation d'une certaine quantité de bisulfate de potasse. Mais elle ne pourra pas exister en totalité dans le vin, pour deux motifs, d'après M. de Girard : 1° le bisulfate de potasse est décomposé entièrement par l'alcool en sulfate neutre et acide sulfurique. Il le sera donc dans une certaine proportion, par un mélange d'eau et d'alcool tel que le vin ;

2° M. Berthelot a fait voir que le sulfate acide de potasse était dissocié par l'eau, c'est-à-dire partiellement dédoublé en sulfate neutre et acide sulfurique, suivant une fraction variable avec la quantité d'eau ajoutée ; quant à l'acide sulfurique libre, M. Berthelot a montré qu'il s'éthérifiait dans une certaine mesure en présence de l'alcool.

En résumé, dit M. de Girard, il y a peu de bisulfate dans le vin, puisque les deux tiers de la potasse, ou, ce qui revient au même, de l'acide sulfurique, sont à l'état de sulfate neutre,

attendu qu'ils proviennent de la réaction du plâtre sur une combinaison neutre de potasse. Le dernier tiers, dit-il, peut, par une réaction secondaire, produire une certaine dose de bisulfate qui est lui-même décomposé en partie en sulfate neutre et acide sulfurique.

M. de Girard ajoute que si tout l'acide sulfurique contenu dans un vin plâtré y était à l'état de bisulfate, la dissociation de ce sel produirait une dose notable d'acide sulfurique libre. Or, on n'a jamais pu constater, dit-il, que des traces d'acide sulfurique libre dans les vins les plus fortement plâtrés.

En 1890, MM. Roos et Thomas ont repris la question du plâtrage des vins. Comme M. Magnier, ils admettent l'équation des chimistes de Montpellier ; mais ils disent qu'ils ont été conduits à apprécier d'une façon toute différente la nature de la réaction secondaire que provoque l'acide tartrique libre.

L'addition d'acide tartrique à un vin augmente du double et au delà la quantité de crème de tartre qu'on peut en tirer. Pourquoi, disent-ils, l'acide tartrique mis en liberté par le plâtrage ne ferait-il pas de même ?

MM. Roos et Thomas ont constaté que dans un mélange d'eau distillée, de sulfate de chaux, de crème de tartre et de sels organiques de potasse (acétates, citrates, malates et succinates) la crème de tartre augmentait, que l'alcool-éther ne dissolvait ni acide sulfurique, ni acide tartrique : il n'y avait donc pas de traces de sulfate acide de potasse.

MM. Roos et Thomas disent qu'il y a toujours dans les vins des réserves de potasse suffisantes pour que l'acide tartrique formé dans l'action initiale du plâtrage puisse entrer en combinaison et par suite rester à jamais inactif sur le sulfate neutre de potasse.

M. Magnier, ayant repris ses travaux sur la question du plâtrage, pense, contrairement à MM. Roos et Thomas, qu'un vin plâtré à fond contient du bisulfate de potasse. En effet, ce vin

ne renferme aucune réserve de potasse, en dehors de celle qu'il faut pour faire du sulfate neutre ; mais il contient une même quantité d'acide tartrique que le vin non plâtré de même origine : si donc il se forme un dépôt de tartre, c'est qu'il se sera formé du bisulfate.

Le raisonnement de MM. Roos et Thomas s'applique aux vins partiellement plâtrés ; mais les vins analysés par MM. Girard, Henniger et Magnier contenaient de l'acide sulfurique soluble dans l'alcool et l'éther.

M. Blarez pense que dans les vins plâtrés au-dessous de 2 grammes il n'y a que des traces de bisulfate de potasse, mais que dans les vins plâtrés à plus forte dose, la présence de l'acide sulfurique libre ou à moitié combiné est obligatoire.

M. Carles est d'avis que le bisulfate se forme pendant l'évaporation du vin, pour l'essai.

M. Bouffard, professeur de technologie agricole à l'Ecole d'agriculture de Montpellier, dit que la formation du bisulfate résultant de l'action de l'acide tartrique sur le sulfate neutre de potasse semble être partielle. Il y aurait donc pour lui à la fois les deux sels : sulfate neutre et bisulfate dans les vins plâtrés.

M. Robinet est d'avis qu'il se forme du mélange de sulfate neutre et de sulfate acide de potasse.

MM. Portes et Ruysen pensent qu'il se forme du bisulfate. Ils font observer que modérément plâtré le vin contiendra encore de la crème de tartre, mais qu'il n'en contiendra plus dès que l'on emploiera 278 grammes de plâtre par hectolitre qui sont capables de décomposer la quantité maxima de crème de tartre contenue dans le vin, c'est-à-dire 4 grammes.

Donc, les modifications chimiques apportées par le plâtre dans la composition des vins sont complexes, et cela se conçoit si l'on tient compte des conditions dans lesquelles s'est opéré le plâtrage : les conditions de masse, d'alcoolicité, d'acidité, de maturité de la vendange ; en un mot, on peut dire

qu'il s'établit pour chaque vin un certain état d'équilibre variable avec la composition initiale du milieu et d'où dépendent les proportions des divers éléments formés.

Comme on le voit, l'opinion des chimistes est partagée à l'égard des effets du plâtre sur la composition du vin. La question du plâtrage n'est donc pas encore éclaircie. On n'arrivera à la solution que lorsqu'on aura trouvé un réactif du bisulfate de potasse pouvant s'appliquer aux vins sans qu'ils aient à subir aucune modification préalable.

Ainsi donc, lorsque le plâtrage s'effectue à la cuve sur le moût, la crème de tartre décomposée, suivant l'une des équations ci-dessus, est remplacée par une nouvelle proportion de ce sel provenant des marcs qui en contiennent beaucoup, et la décomposition paraît se continuer jusqu'à épuisement du sulfate de chaux d'un côté ou de la crème de tartre de l'autre, si la quantité de plâtre est considérable.

Cependant l'action du plâtre sur la crème de tartre qui se trouve en réserve dans le marc paraît être limitée par la solubilité du tartrate de chaux dans un liquide contenant du bisulfate de potasse ; il se ferait alors une réaction inverse de celles que nous avons signalées.

Cette réaction inverse n'est que partielle, d'après M. Gautier. En présence d'un grand excès de plâtre, dit-il, la presque totalité du tartre disparaît, remplacée par du sulfate neutre de potasse et des acides malique, tartrique, etc... libres. Les cendres du vin deviennent alors à peu près neutres.

En résumé, nous voyons que les effets du plâtrage sont les suivants : 1° décomposition d'une partie de la crème de tartre substitution de crème de tartre et de bisulfate de potasse, ou bien de sulfate neutre de potasse et d'acide tartrique libre proportionnellement à la crème de tartre empruntée à la pellicule ; précipitation d'une partie de l'acide tartrique à l'état de tartrate de chaux et du phosphate de potasse à l'état de phosphate

de chaux : une partie de ce dernier peut se dissoudre dans le vin, si celui-ci est suffisamment acide ; 2° acidification du vin dans la proportion de 0 gr. 25 environ (en acide sulfurique) pour chaque gramme de sulfate de potasse introduit dans le vin ; 3° clarification de la liqueur par une sorte de défécation ; 4° acidulation et rougissement du vin dont le ton passe du violacé ou du vineux à la gamme rose rubis ; 5° dissolution des matières colorantes spéciales qui seraient restées dans la pulpe ; 6° introduction dans le vin de 0 gr. 30 environ par litre de sulfate de potasse, de magnésie, d'alumine, en petite proportion, et de quelques autres impuretés contenues dans le plâtre ordinaire ; 7° augmentation du poids du résidu sec à raison de 1 gr. 2 par litre et par gramme de sulfate de potasse introduit.

En dehors de l'avivement de la couleur qui est, comme nous venons de le voir, le résultat d'une action chimique déterminée par le plâtrage, il faut tenir compte de l'action conservatrice de l'acide sulfurique du bisulfate de potasse.

M. F. Ferrari a démontré que cette action conservatrice était due aux propriétés antiseptiques de l'acide sulfurique.

A cette action conservatrice, il faut ajouter celle qui provient de l'acidification elle-même du vin. D'après M. P. Carles, l'étude des phénomènes qui se passent à la cuve, montre que sous l'influence de l'acidité, le développement des ferments bactériens est arrêté, tandis que le ferment alcoolique en éprouve, au contraire un surcroît d'activité qui lui permet de parachever son œuvre et de détruire tout le sucre du raisin.

M. Chancel, considérant les travaux de M. Pasteur relatifs à l'influence du milieu sur le développement des parasites microscopiques, pense que le plâtrage, par les modifications chimiques qu'il introduit, donne plus de résistance aux vins vis-à-vis des ferments qui les altèrent : les vins plâtrés sont moins sujets dans le Midi à la maladie de la tourne.

On conçoit bien maintenant pourquoi les vins plâtrés se font

plus vite, deviennent plus tôt marchands, ont une couleur plus belle et plus intense, une plus grande fraîcheur, un degré alcoolique plus élevé, puisqu'ils ont subi un véritable collage, qu'ils sont plus acides, plus riches en matières colorantes et moins sucrés. La parfaite limpidité, l'acidité plus grande, le degré alcoolique plus élevé, joints à la précipitation des composés altérables expliquent aussi pourquoi les vins plâtrés se conservent mieux. Le rôle améliorant du plâtre reste donc bien établi par les faits scientifiques que l'on vient de mettre en lumière.

CHAPITRE III

SULFATE DE POTASSE CONTENU DANS LES VINS NATURELS

L'acide sulfurique, comme tous les autres acides minéraux, n'existe dans le vin qu'à l'état de combinaisons neutres ou de sels acides. Il y est surtout combiné avec la potasse ; mais une petite quantité s'y trouve aussi au double état de sulfate de chaux et de sulfate de magnésie.

D'après M. Marty, les vins renferment comme sulfate de potasse de 0 gr. 194 à 0 gr. 583. Tout en tenant compte des usages du commerce, dit M. Marty, dès que la proportion de sulfate de potasse dépasse 0 gr. 80 par litre, on peut affirmer, à coup sûr, que l'on n'a pas affaire à un vin naturel, mais à un vin plâtré, sulfuriqué ou aluné, ou bien à un mélange.

D'après MM. Portes et Ruysen, ces limites sont trop restreintes. Il ne faut pas oublier, disent-ils, que beaucoup de vins français et étrangers contiennent des quantités de sulfate de potasse supérieures aux chiffres cités ci-dessus, lesquelles proviennent surtout de la nature du sol qui a fourni ces vins, mais qui peuvent tenir aussi, soit à la nature de l'engrais, soit au traitement même de l'oïdium par la fleur de soufre, soit au sulfitage des tonneaux ou des vins. La limite maximum de sulfate de potasse, disent MM. Portes et Ruysen, nous paraît pouvoir être, sans trop d'exagération, élevée jusqu'à 1 gr. par litre, et ce n'est qu'au-dessus qu'on est en droit de déclarer qu'il y a anomalie et d'en rechercher la cause.

Dans les analyses faites par M. le professeur Bouffard, à l'Ecole d'agriculture de Montpellier, on constate que les vins

naturels peuvent contenir jusqu'à 1 gr. 64 de sulfate de potasse par litre. C'est un vin de Jacquez, non plâtré, de 1885, qui, à l'analyse, a donné 1 gr. 64 de sulfate de potasse.

M. Bouffard cite un vin d'Herbemont, de 1886, qui contenait 1 gr. 2 de sulfate de potasse.

Le même auteur a observé de plus que des vins provenant de vignes en terrains gypseux renfermaient près de 6 gr. par litre de sulfate de potasse. Mais si cette observation se confirmait, n'y aurait-il pas lieu de se demander si, en dehors de ce cas, des vignes recevant continuellement de l'acide sulfurique sous forme de sulfate de fer, sulfate de cuivre, sulfate d'ammoniaque, sulfate de potasse, superphosphate, et même sous forme de soufre, ne finiraient pas par donner du vin qui serait considéré comme plâtré.

M. Bedel cite des vins naturels du Var contenant 2 gr. 395 de sulfate de potasse par litre. Est-ce bien un vin naturel ? Pas un des chimistes qui ont donné les plus forts chiffres ne s'approche de celui-là.

M. Cromydis, chimiste du syndicat des vins de Narbonne, a trouvé dans des vins faits par lui 0 gr. 882 de sulfate de potasse.

D'après E. Viard, les vins naturels ont ordinairement moins de 0 gr. 60 de sulfate de potasse, mais il y a des exceptions pouvant aller à 1 gr. 7.

Le Journal d'analyses chimiques de Frésenius renferme des chiffres de 1 gr. 2 à 1 gr. 6 de sulfate de potasse.

Borgmann donne comme minimum 0 gr. 40 et comme maximum 1 gr. 72 de sulfate de potasse.

Le Laboratoire municipal de Paris ne paraît pas admettre les limites imposées par M. Marty, puisqu'il ne considère un vin comme plâtré qu'à partir de 1 gr. de sulfate de potasse par litre.

CHAPITRE IV

SULFATE DE POTASSE INTRODUIT DANS LE VIN PAR LE PLÂTRAGE

Il n'est pas possible, quelle que soit la quantité de plâtre ajoutée au vin ou au moût, d'y introduire par cette addition une quantité de sulfate de potasse supérieure à celle qui résulte de la décomposition de la crème de tartre contenue dans ces liquides.

Comme la crème de tartre contenue dans les vins faits est comprise entre 2 gr. et 5 grammes, on peut en conclure que les vins faits plâtrés avec un excès quelconque de plâtre ne renferment jamais au delà de 0 gr. 936 à 2 gr. 340 de sulfate de potasse.

Quand le plâtrage aura été opéré sur le moût, ce qui est le cas le plus ordinaire, la quantité de sulfate de potasse contenue dans le vin sera plus considérable, mais elle sera toujours limitée au maximum par la proportion de crème de tartre contenue dans le moût.

Ici, seulement les résultats sont plus difficiles à prévoir en raison de la composition plus complexe du moût de raisin que nous connaissons plus imparfaitement que celle du vin, et en raison des modifications que le moût éprouve sous l'influence de la fermentation.

Ainsi donc, s'il n'est pas possible de connaître à *priori* quelle est la quantité de sulfate de potasse que le plâtrage à la cuve introduit dans le vin, cette quantité a néanmoins un maximum qui ne peut jamais être dépassé.

C'est ce qui résulte de nombreuses expériences faites par les savants.

M. Poggiale, dans l'analyse d'un vin plâtré des Pyrénées-Orientales, a trouvé 7 gr. 388 de sulfate de potasse correspondant à 16 gr. 143 de bitartrate de potasse, chiffre considérable, mais que l'on rencontre, d'après M. Poggiale, dans le moût de certains raisins du Midi.

Des échantillons de vins naturels plâtrés sur le moût et appartenant à M. Henri Marès ont été analysés en double par MM. Wurtz et Bussy ; ces vins, plâtrés avec des doses croissantes de plâtre allant jusqu'à 8 kilogr. par hectolitre, n'ont donné que 3 gr. 92 de sulfate de potasse par litre.

M. Bussy, sans élever aucun doute sur l'exactitude des résultats obtenus par M. Poggiale, dit qu'on est autorisé à les regarder comme exceptionnels et très rapprochés de la limite supérieure qu'il est possible d'atteindre dans les conditions les plus défavorables, c'est-à-dire avec les moûts les plus chargés en crème de tartre.

M. Foëx dit que les vins plâtrés contiennent de 3 à 4 gr. 86 de sulfate de potasse par litre.

En supposant tout le tartre contenu dans le moût (8 à 9 gr. par litre, d'après Chancel) décomposé par le plâtre, le vin ainsi fabriqué ne contiendrait que 4 gr. 16 de sulfate de potasse par litre. Il est évident qu'il faudrait ajouter à cette quantité le sulfate de potasse contenu dans le vin naturellement.

J'ai voulu me rendre compte de la quantité maxima de sulfate de potasse que le plâtrage peut introduire dans les vins. J'ai été amené, par suite, à vérifier si au-dessus d'une certaine dose le plâtre était employé en pure perte.

A cet effet, j'ai pris des raisins que j'ai divisés en trois lots, contenant chacun 1 kilogr. 400 de raisins de cépage Carignan, pouvant donner un litre de vin. Chacun de ces lots a été mis à fermenter dans des conditions différentes.

Dans le premier lot, j'ai foulé avec beaucoup de soin le raisin, au milieu duquel j'ai réparti, le plus uniformément possible, 20 gr. de plâtre finement pulvérisé.

Dans le deuxième lot, j'ai opéré de même, mais je n'ai distribué que 10 gr. de plâtre au milieu de la vendange.

Enfin le troisième lot a été foulé et mis à fermenter sans addition de plâtre.

Constamment, je me suis placé dans des conditions telles que je puisse obtenir un maximum en sulfate de potasse pour les vins plâtrés : j'ai prolongé le cuvage pendant vingt jours, et pour rendre la réaction du plâtre sur le marc encore plus complète, j'ai eu soin d'agiter de temps en temps le moût dans le récipient et de bien mélanger le moût avec le marc.

Des dosages, par les pesées que j'ai effectuées avec beaucoup de soin, m'ont donné les résultats suivants :

Les deux vins provenant des mêmes raisins et plâtrés sur le moût l'un avec 20 gr., l'autre avec 10 gr. de plâtre par litre, m'ont donné tous deux à l'analyse 4 gr. 18 de sulfate de potasse par litre.

Le vin provenant des mêmes raisins fermentés, sans addition de plâtre, contenait 0 gr. 265 de sulfate de potasse par litre. Ainsi donc, la quantité de sulfate de potasse introduite par un plâtrage excessif est, comme on le voit, de 3 gr. 915.

Je dois donc, tout d'abord, faire remarquer que ce chiffre de 3 gr. 915 se rapproche beaucoup du chiffre 4 gr. 16 que donne la théorie, quand on suppose tout le tartre contenu dans le moût décomposé par le plâtre.

Le nombre que j'ai trouvé (4 gr. 18) pour la quantité maxima de sulfate de potasse introduit dans le vin se rapproche aussi beaucoup de celui qu'indiquent MM. Wurtz et Bussy (3 gr. 92).

De plus, comme je me suis placé dans des conditions telles que je puisse obtenir le chiffre le plus élevé possible en sul-

fate de potasse, je suis amené à conclure que généralement le plâtrage n'introduit pas dans les vins une quantité de sulfate de potasse supérieure à 4 gr. par litre.

De ce que le vin plâtré sur le moût avec 10 gr. de plâtre m'a donné la même quantité de sulfate de potasse que le vin plâtré sur le moût avec 20 gr. de plâtre, je dois aussi conclure qu'au-dessus d'une certaine dose le plâtre est employé en pure perte.

D'après M. Bouffard, les doses de 7 à 8 gr. et au delà de sulfate de potasse ne peuvent être obtenues que par l'emploi de l'acide sulfurique.

Y a-t-il une relation entre la quantité de plâtre employée et la quantité de sulfate de potasse produite?

En théorie, pour obtenir 1 gr. de sulfate de potasse, il faut employer 0 gr. 78 de sulfate de chaux pure et multiplier 0 gr. 78 centigr. par 2, 3, 4, suivant qu'on veut obtenir 2, 3, 4 gr. de sulfate de potasse par litre.

En pratique, cette relation n'existe pas. Elle varie suivant la qualité du plâtre, qui contient en général 80 à 90 p. 100 de sulfate de chaux pur, suivant la qualité du cépage, et pour un même cépage suivant que le plâtre sera plus ou moins pulvérisé, sa répartition plus ou moins régulière, suivant que le raisin sera plus ou moins foulé, que le vin sera plus ou moins acide, plus ou moins riche en alcool, suivant que la durée du cuvage sera plus ou moins prolongée, etc.

M. Bouffard a fait des expériences qui montrent ces variations. En ajoutant 3 kilogr. de plâtre par 1,000 kilogr. de vendange, il a obtenu des vins contenant par litre 3 gr. 09, 3 gr. 30 centigr., 4 gr. 13, 4 gr. 48, 4 gr. 86 de sulfate de potasse.

En somme, il est bien établi que la quantité de sulfate de potasse n'augmente pas dans un vin en proportion de la quantité de plâtre mis à la vendange, et qu'il y a une limite de

saturation au-delà de laquelle le plâtre est dépensé en pure perte et tombe dans les lies, sans aucun effet produit.

Nous devons faire observer que diverses pratiques causent une augmentation du plâtrage, en augmentant la quantité de sulfate de potasse contenue normalement dans les vins.

M. Hugounenq ayant analysé un vin naturel provenant de l'Ecole d'Agriculture de Montpellier, et qui contenait 0 gr. 74 de sulfate de potasse, attribue plusieurs causes à cet excès notable de sulfate : le soufrage contre l'oïdium, les sulfatages au sulfate de cuivre et au sulfate de fer contre le mildew et la chlorose, l'emploi des engrais chimiques, notamment du superphosphate de chaux, obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur des os ou des phosphates minéraux, qui renferment jusqu'à 50 % de sulfate de chaux.

Hugounenq ajoute que le phosphate bicalcique introduit dans les vins du sulfate de potasse, car, même purifié, il contient encore des traces de sulfates.

Enfin, il est aujourd'hui bien démontré que les méchages répétés ou les additions successives d'anti-ferments à base d'acide sulfureux, ont une influence sur la teneur des vins en sulfates.

M. Piétri fait remarquer que des foudres soufrés à saturation, peuvent produire de l'acide sulfurique capable de former 1 gramme de sulfate de potasse par litre.

CHAPITRE V

DE LA TOLÉRANCE DES VINS PLATRÉS

Une loi tendant à réprimer le plâtrage et promulguée, le 11 juillet 1894, a fixé à 2 grammes de sulfate de potasse par litre la limite du plâtrage. Au-delà de cette dose le vin pourra être refusé dans tous les cas. S'il se trouve, en outre, dans le vin un excès d'alumine provenant du plâtrage, le vin devra être refusé.

Est-il possible de déterminer la dose exacte de plâtre nécessaire pour obtenir un vin à 2 grammes de sulfate de potasse par litre ?

Cette question n'a pas été examinée par M. Marty dans son rapport à l'Académie de médecine. Elle a cependant une importance capitale. Il ne suffit pas de fixer la tolérance de sulfate de potasse dans les vins à 2 grammes par litre ; il faut encore déterminer la quantité de plâtre à employer pour se maintenir dans cette limite.

Nous avons vu plus haut qu'une même quantité de plâtre introduisait dans les vins d'origines diverses, des quantités variables de sulfate de potasse ; il en résulte que le viticulteur ne pourra tirer aucun profit de la tolérance de 2 grammes.

Voyons cependant s'il est possible de déterminer la quantité approximative de plâtre capable de produire 2 gr. de sulfate de potasse.

Le sulfate de potasse contenu dans les vins naturels étant d'environ 0 gr. 50 et par suite des mutages au soufre montant

à 1 gr. dans certains cas, il ne restera à produire que de 1 gr. à 1 gr. 50 de sulfate de potasse.

Sachant que 174 de sulfate de potasse correspond à 136 de sulfate de chaux, on en déduit par une simple proportion la quantité de sulfate de chaux pur qui correspond à 1 gr. 50 de sulfate de potasse.

On a :

$$X = \frac{1,5 \times 136}{174} = 1 \text{ gr. 16 de sulfate de chaux pur.}$$

Mais, dans la pratique, on se sert de plâtre plus ou moins pur, provenant de Fitou (Aude) ou du Vaucluse.

Dans une analyse qui a été faite du plâtre crû de Fitou, il a été trouvé : sulfate de chaux, 73 gr. 34 ; magnésie, 0 gr. 25 ; argile, 5 gr. 25 ; carbonate de chaux, 0 gr. 75 ; eau, 20 gr. 48.

Ainsi donc, 73 gr. 34 de sulfate de chaux pur correspondent à 100 gr. de plâtre crû ou à 79 gr. 52 de plâtre cuit. Il sera facile de déduire la quantité de plâtre cuit correspondant à 1 gr. 16 de sulfate de chaux pur. On aura :

$$X = \frac{79,52 \times 1,16}{73,34} = 1 \text{ gr. 25 de plâtre cuit.}$$

Théoriquement, 1 gr. 25 de plâtre suffiraient pour produire 2 gr. de sulfate de potasse dans le vin.

En pratique, cette relation mathématique entre la quantité de plâtre à employer et la quantité de sulfate de potasse à produire n'existe pas.

En raison de la difficulté de répartir le plâtre dans toute la masse, en raison également de la durée de la réaction, pratiquement la dose de plâtre ordinaire peut être portée à 1 kilogr. 200 pour 1000 kilogr. de vendange (700 litres de vin) soit 1 gr. 70 par litre de vin.

L'augmentation d'acidité résultant de ce plâtrage limité

est de 0 gr. 4 à 0 gr. 5 en acide tartrique par litre. A cette dose, le plâtre n'a donc pas d'effet bien sensible sur l'acidité, mais peut-être agit-il pour activer la fermentation et la défécation en tant que sel de chaux.

M. Calmettes, voulant démontrer l'utilité des sels de chaux pour la défécation, fait remarquer que les vins de l'Ouest et du Sud-Ouest de la France contenant, d'après Filhol, une quantité notable de sels de chaux subissent une défécation naturelle : d'où l'inutilité du plâtrage dans ces régions qui, en effet, ne plâtrèrent pas.

Au contraire, dit M. Calmettes, les départements du Sud-Est, où les moûts contiennent une quantité presque nulle de sels de chaux, ont été comme forcément entraînés à la pratique du plâtrage, qui empêche le vin de devenir la proie d'altérations profondes dont la plus redoutable est celle qu'on appelle la cassure dans le Midi.

D'après M. Gautier, la différence des vins plâtrés par rapport aux vins naturels paraît devoir être d'autant plus grande que ceux-ci proviennent de vendanges faites dans des conditions de température et d'humidité qui favorisent le mieux l'éclosion et le développement des moisissures, bactéries et ferments autres que la levûre alcoolique. C'est dans ce cas surtout que le plâtre active la fermentation vineuse des sucres aux dépens des fermentations secondaires et bactériennes, tend à relever très sensiblement le titre alcoolique (de 0°, 2 à 1°, 5) et à augmenter, quelquefois à doubler, la proportion de matière colorante dissoute.

Si l'on a recours à un excès de plâtre pour augmenter l'acidité, l'addition à la vendange de 50 gr. d'acide tartrique par hectolitre de vin à produire, permettra de réduire le plâtre aux doses strictement nécessaires pour la défécation et la fermentation.

M. Bouffard a, du reste, constaté que le mélange plâtre et acide tartrique (170 gr. de plâtre, 50 à 100 gr. d'acide tartrique par hectolitre de vin) donnait des résultats sinon supérieurs, au moins égaux à ceux du plâtrage seul.

CHAPITRE VI

EVALUATION DU PLATRAGE

Les caractères qui permettent de le reconnaître sont le dosage de l'acide sulfurique et des cendres des vins plâtrés.

M. Gautier prétend que les cendres des vins fortement plâtrés deviennent neutres ou tout au moins que la quantité de carbonate de potasse qu'elles contiennent tend vers zéro. C'est dire que les vins plâtrés renferment d'autant moins de crème de tartre qu'ils sont plus plâtrés.

MM. Portes et Ruysen prétendent que les vins plâtrés peuvent ne pas contenir sensiblement de crème de tartre quand la proportion des sulfates dépasse 3 grammes. Par suite, dans un vin renfermant plus de 3 grammes de sulfates, la présence de crème de tartre signifiera presque sûrement qu'il y a mélange de vins plâtrés et non plâtrés.

Si les cendres dépassent 4 grammes, on sera presque sûr que les sulfates existent à une dose exagérée ou que le vin contient des éléments salins anormaux.

Il faut cependant remarquer que par le dosage des sulfates dans un vin, on n'apprécie absolument que l'acide sulfurique sans qu'on puisse l'attribuer au plâtre, plutôt qu'à d'autres pratiques frauduleuses, telles sont l'addition d'acide sulfurique d'alun, de glucose contenant de l'acide sulfurique, de sulfate de fer ou de zinc, le mutage à l'aide de l'acide sulfureux ou des bisulfites.

Aussi dans une expertise de plâtrage, il faut en premier lieu doser l'acide sulfurique total et voir si cette proportion est su-

périeure à celle qui est contenue dans les vins naturels. Dans le cas d'excès de cet acide, il faudra rechercher s'il est à l'état libre, de sulfate de potasse, de fer ou d'alun.

Cette recherche une fois faite, il n'y a guère que l'alun qui puisse causer du doute ; dans ce cas le dosage de la crème de tartre indiquera la véritable fraude, le plâtrage faisant disparaître la crème de tartre, tandis que l'alun ne la détruit pas. Du reste, la présence de l'alun sera toujours décelée par une forte proportion d'alumine.

Dans la recherche du plâtrage, plusieurs cas peuvent se présenter : 1° on devra s'assurer qu'un vin n'a pas été plâtré. Malgré la limite maxima de 0 gr. 60 de sulfate de potasse par litre admise par M. Marty, le laboratoire municipal ne considère un vin comme plâtré qu'au dessus de 1 gr. de sulfate de potasse par litre ;

2° On devra s'assurer qu'un vin ne contient pas une dose de sulfate de potasse supérieure à 2 gr. par litre, limite maxima. Tout vin contenant une quantité de sulfate de potasse supérieure sera exclu de la consommation ;

3° On devra déterminer la quantité exacte de sulfate de potasse contenue dans un vin plâtré, quand cette dose sera supérieure à 2 gr.

Pour examiner ces divers cas, nous évaluerons le sulfate de potasse en ayant recours à deux sortes de méthodes.

Dans l'examen des deux premiers cas, nous aurons recours à des procédés faciles et rapides de dosage qu'ont fait naître les lois sur le plâtrage ; pour l'examen du troisième cas, nous employerons des méthodes rigoureusement classiques.

Nous nous occuperons d'abord des deux premiers cas. Dans les procédés rapides de dosages que nous avons signalés, on emploie la méthode volumétrique ; on se sert pour cela de solutions titrées dont on a donné diverses formules. Les principales sont :

Formule Poggiale. — On pèse exactement 122 gr. de chlorure de baryum cristallisé préalablement réduit en poudre et pressé entre des feuilles de papier à filtrer brossées ; on les introduit dans une carafe jaugée de 1 litre avec 50 cc. d'acide chlorhydrique fumant et on complète avec de l'eau. Un litre de cette liqueur sature exactement un litre d'une liqueur contenant 49 gr. d'acide sulfurique monohydraté par litre. 1 cc. de cette solution barytique correspond à 0. gr. 049 d'acide sulfurique et 0 gr. 0871 de sulfate de potasse. Cette liqueur est beaucoup trop concentrée.

Formule Marty. — On pèse 14 gr. 0069 de chlorure de baryum cristallisé traité comme ci-dessus, on en fait un litre avec 50 cc. d'acide chlorhydrique à la température de 15 degrés. 10 cc. de cette solution précipitent exactement 0 gr. 40 de sulfate de potasse.

Formule du laboratoire municipal de Paris. — On pèse exactement 4 gr. 781 de chlorure de baryum anhydre, ou 5 gr. 608 de sel cristallisé qu'on dissout dans l'eau distillée, on ajoute 10 cc. d'acide chlorhydrique pur, et on porte à 1 litre.

10 cc. de cette solution précipitent exactement 0 gr. 04 de sulfate de potasse.

La liqueur titrée de chlorure de baryum se vérifie, soit en mélangeant 20 cc. avec 9 cc. 2 de liqueur normale décimale d'acide sulfurique : le mélange filtré ne doit plus renfermer de quantité notable de baryte ou d'acide sulfurique, soit en évaporant dans une capsule de platine 25 cc. de liqueur avec un petit excès d'acide sulfurique, et calcinant au rouge : on doit avoir 0 gr. 4235 de sulfate de baryum.

Voici comment on procède au laboratoire municipal : on prend d'abord 20 cc. de vin que l'on traite par 5 cc. de réactif : on agite et laisse reposer vingt-quatre heures, puis on filtre et

on traite à nouveau par quelques gouttes de chlorure de baryum ; s'il n'y a pas de précipité, le vin contient moins de 1 gr. de sulfate par litre ; s'il y a un précipité, on traite 20 cc. de vin par 10 cc. de réactif correspondant à 2 gr. par litre.

Procédé Marty. — Dans un tube à essais on introduit 25 cc. de vin et on ajoute 1 cc. 1/2 de liquide barytique Marty. Sur un petit filtre, on verse le liquide et on essaye les premières gouttes qui passent avec ce liquide barytique : s'il ne se forme pas de précipité, le vin n'est pas plâtré ; s'il s'en forme un, à 25 cc. de vin placé dans un nouveau tube à essais on ajoute 2 cc. 1/2 de liquide titré, on filtre et on essaye de nouveau ; s'il ne se forme aucun précipité, le vin est légèrement plâtré au-dessous de 1 gr. de sulfate de potasse ; s'il s'en fait un, dans un nouveau tube à essais, on met 25 cc. de vin et 5 cc. de liquide titré ; on filtre et on essaye ; s'il se fait un précipité, c'est que le vin tient plus de 2 gr. de sulfate de potassium et doit être refusé, aux termes de la circulaire ministérielle.

Il est souvent important de déterminer à peu près la quantité de sulfate de potassium que renferme un vin. Voici un procédé rapide donnant entre des mains non exercées une approximation suffisante du poids des sulfates. Ce procédé expéditif consiste à opérer avec deux séries de cinq tubes à essais et cinq entonnoirs munis de filtres en papier. Dans les cinq tubes on verse 10 cc. de vin : puis dans le 1^{er} tube on ajoute 1 cc. de la liqueur Marty équivalent à 1 gr. par litre de sulfate de potasse ; dans le 2^e on met 2 cc. ; dans le 3^e 3 cc. et ainsi de suite. Après quelques heures on filtre le contenu des cinq tubes dans les cinq tubes correspondants de la 2^e série, puis à chacun des liquides clairs, on ajoute quelques gouttes de la liqueur barytique. Si les n^{os} 3, 4 et 5 donnent des précipités, tandis que les n^{os} 1 et 2 n'en donnent pas, on en conclut que le vin est plâtré entre 2 et 3 grammes ; on peut pousser le dosage plus loin, en

répétant ces opérations avec les cinq tubes et prenant 2 cc. 2 dans le 1^{er}, 2 cc. 4 dans le 2^e, 2 cc. 6 dans le 3^e et ainsi de suite ; mais il est rare que les nécessités commerciales exigent les décimales.

Nous devons ajouter qu'on a imaginé de nombreux appareils permettant à tout acheteur ou négociant n'ayant pas des connaissances chimiques, de reconnaître si son vin a été plâtré. Les principaux de ces appareils sont les gypsomètres Poggiale, Salleron, Dujardin, Chanel, le plâtrimètre Houdart, le plâtroscopie Delaunay et le sulfatomètre Rey.

E. Viard avait pensé qu'on pouvait doser le plâtre contenu dans les vins d'après le volume de sulfate de baryte produit ; mais il n'a obtenu que des résultats négatifs.

Enfin, tout récemment M. E. Aglot, ingénieur, ancien élève de l'Ecole polytechnique, a inventé un appareil permettant de doser rapidement les précipités par une méthode optique.

Cette nouvelle méthode de dosage a été appliquée par l'inventeur au dosage du plâtre, du sel, du tannin, de la couleur, de l'acidité totale dans les vins, de l'albumine, de l'acide urique, des chlorures dans les urines, des matières tannantes et des phosphates en général.

M. A. Clarency, pharmacien à Marseille, prétend avoir toujours obtenu d'excellents résultats avec l'appareil Aglot, pour l'analyse des tannins, ainsi que pour l'analyse de l'albumine et de l'acide urique dans les urines (*Journ. de pharm. et de chim.*, décembre 1894).

En ce qui concerne le dosage du plâtre, nous avons expérimenté l'appareil Aglot dans le laboratoire que M. le professeur Jeanjean avait mis si gracieusement à notre disposition. Cet appareil nous a donné d'excellents résultats.

Le 30 janvier 1893, il a fait le sujet d'une communication à l'Académie, présentée par M. Friedel. Cette note contient l'exposé du principe de la méthode :

« *Principe.* — 1° Un corps étant en dissolution dans un volume de liquide défini, si on le traite par un réactif susceptible de donner lieu à un précipité, il en résulte un trouble ou lactescence dont l'intensité dépend de la quantité dissoute. D'autre part, cette intensité dépend de l'épaisseur de la tranche du liquide nécessaire pour intercepter la vue d'une lumière constante ou d'un objet éclairé par elle. La relation entre les épaisseurs et quantités déterminée pour un corps, il suffira, pour doser ce corps, de mesurer l'épaisseur correspondant à un *quantum* défini, en se plaçant dans les conditions qui ont présidé à l'établissement de la relation.

» 2° Inversement, étant donné un liquide à trouble constant, il y a relation définie entre les épaisseurs de tranche nécessaires pour intercepter la vue de diverses sources lumineuses ou d'objets éclairés par elles, placées à la même distance, et les intensités de ces lumières. D'où un moyen de mesurer ces intensités. On peut, dans ces conditions, prendre une unité absolue qui serait, par exemple, la lumière hypothétique, dont la vue ou celle d'un objet éclairé par elle serait interceptée par une épaisseur de tranche déterminée d'un liquide choisi, à la distance de un mètre. On conçoit également un moyen de mesure en laissant l'épaisseur de la tranche du liquide type constant et faisant varier les distances.

» *Appareil.* — Un cylindre fermé hermétiquement par une glace à faces planes, surmonté d'une cuvette concentrique de plus grand diamètre, est fermé par un plateau se vissant sur la cuvette ; il porte, en son centre, un manchon sur lequel glisse, à frottement doux, un tube évasé à sa partie supérieure (lunette) et fermé hermétiquement à sa partie inférieure par une glace plane. Ce tube est mis en mouvement par pignon et crémaillère. Un vernier donne au $\frac{1}{10}$ de millimètre, la distance entre les deux glaces.

» Une boîte divisée en compartiments pour réactifs et ustensiles contient un compartiment destiné à recevoir la lumière type ; elle est munie d'une cheminée, d'une gaine fixée au couvercle pour recevoir l'appareil et fixer sa position ; un miroir à 45° renvoie les rayons lumineux sur la lunette.

» *Lumière type de dosage.* — Il y a lieu de distinguer dans une flamme l'intensité de la partie la plus éclairante, que j'appellerai intensité absolue, et l'intensité d'éclairement total. Dans les dosages par précipitation, il n'y a à tenir compte que de la première. Elle peut être considérée comme constante dans la flamme d'un bec à essence de pétrole ; l'éclairement total est lui-même sensiblement constant en arasant la mèche à la section libre du bec.

» *Liquide trouble constant pour dosage des intensités lumineuses (photométrie).* — On peut ici choisir et obtenir ce trouble constant par liqueurs titrées ou par pesées.

» *Homogénéité des liquides troubles.* — Cette homogénéité est obtenue et maintenue pendant un temps suffisant par des épaississants tels que gomme, dextrine, glucose, etc., employés avant ou après précipitation, suivant les cas. La disposition verticale de l'appareil, pendant la visée, aide et supplée, dans une certaine mesure, à l'homogénéité de tranches à tranches horizontales.

» *Mode de visée.* — L'appareil contenant le liquide trouble est mis dans sa gaine sur le couvercle de la boîte, on le tient de la main gauche ; la main droite saisit le bouton du pignon. En rapprochant les deux glaces suffisamment, on distingue bien la flamme, on les éloigne rapidement, en commençant, et ensuite lentement ; on voit alors les formes de la flamme,

d'abord bien accusées, se fondre peu à peu et l'on s'arrête quand on ne la distingue plus *du tout* ; on n'a plus qu'à lire la division à l'aide du vernier. La fin de l'opération est assez nette pour que le même observateur trouve l'épaisseur cherchée à 1 et 2 dixièmes, au maximum, de millimètre près.

MÉTHODES CLASSIQUES

Passons maintenant aux méthodes rigoureusement classiques que l'on devra employer toutes les fois que la quantité de sulfate de potasse contenue dans un vin sera supérieure à 2 gr. par litre.

Deux méthodes sont mises en œuvre dans les laboratoires : ce sont la méthode par les pesées et celle par les volumes. Mais le dosage des sulfates par les pesées est le seul rigoureux ; c'est à lui qu'on devra avoir recours quand on se trouvera en présence d'une analyse légale.

Néanmoins, comme il est long et méticuleux, en dépit de sa simplicité apparente, il n'est pas toujours adopté dans l'essai courant des vins plâtrés. On lui préfère la méthode d'évaluation par les volumes qui réclame une moindre dextérité chimique et un outillage plus simple.

Le dosage de l'acide sulfurique en pesée ou en volume a donné des différences de 0 gr. 35 à 0 gr. 14 par litre, et en moyenne + 0,08, — 0,14.

Méthode par les pesées.— On prend 100 cc. de vin, on y ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur et on porte le tout à l'ébullition. Puis on verse un excès d'une dissolution de chlorure de baryum pur et on laisse bouillir un quart d'heure environ. Au bout de quelques heures tout l'acide sulfurique est précipité à l'état de sulfate de baryte. On jette alors le li-

quide clair sur un filtre Berzélius bien lavé, on verse de l'eau bouillante acidulée d'acide chlorhydrique sur le précipité ; on décante à nouveau sur le filtre et on continue ces opérations jusqu'à ce que l'eau de lavage ne renferme plus de chlorures. Après avoir enfin versé le précipité sur le filtre, l'avoir bien lavé et séché de façon à obtenir un sulfate de baryte parfaitement blanc, on le calcine. Mais comme on peut craindre que le charbon du filtre ne réduise le précipité, il est bon d'opérer pour la calcination de la manière suivante : on prend le filtre bien desséché contenant le précipité, on le presse légèrement sur une feuille de papier noir glacé pour détacher le précipité du filtre, on dégage les parties qui resteraient adhérentes en pressant de nouveau ou en frottant légèrement l'une contre l'autre les deux faces du filtre plié en deux. Toujours au-dessus de la feuille de papier, on coupe le filtre en morceaux avec des ciseaux bien propres, et on place ces morceaux les uns après les autres ; au moyen d'une pince dans la capsule préalablement tarée et portée au rouge, qui doit servir à la calcination. Une fois la combustion des dernières traces de charbon achevée, on ajoute dans la capsule le précipité que l'on calcine sans dépasser le rouge modéré ; on porte dans l'exsiccateur et on pèse après refroidissement complet. Le résultat qu'on obtient représente la quantité d'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte contenu dans 100 cc. de vin. Du poids obtenu, on déduit par une simple proportion la quantité de sulfate de potasse contenu dans un litre de vin, sachant que 233 gr. de sulfate de baryte correspondent à 174 de sulfate de potasse. Il suffit pour cela de multiplier le poids net de sulfate de baryte par 0 gr. 7.467.

M. le professeur Jeanjean, directeur de l'Ecole supérieure de pharmacie de Montpellier, conseille de décolorer préalablement le vin soumis à l'analyse en additionnant 100 cc. de vin de 20 cc. d'acide nitrique pur, et portant à l'ébullition : la

matière colorante du vin est détruite et l'on obtient un liquide d'une couleur ambrée.

Quelques chimistes préfèrent faire évaporer le vin, calciner l'extrait, reprendre les cendres par l'acide chlorhydrique étendu et opérer comme nous venons de le dire sur cette nouvelle liqueur entièrement minérale. Cette opération préalable augmente la durée du travail, expose à des pertes non seulement à des pertes par projection, mais aussi par réaction chimique, par suite de la réduction des sulfates en sulfures, mais donne des résultats plus forts, lorsque les vins contiennent des produits sulfoconjugués, des sulfites ajoutés directement ou engendrés par le plâtrage.

Méthode volumétrique. — On prend 50 cc. de vin, on y ajoute 2 à 3 gr. d'acide nitrique, on met le tout dans une capsule de porcelaine et on porte à l'ébullition pendant quelques minutes. On retire du feu, on ajoute de la solution titrée et acidulée de chlorure de baryum en versant du premier coup la quantité correspondante à 0 gr. 50 de sulfates; on agite, on laisse déposer un instant et avec une baguette on prend une goutte de la solution surnageante. Cette goutte est alors mise en contact avec une des gouttes de solution concentrée de sulfate de soude, qu'on a eu préalablement soin de déposer sur une lamelle de verre reposant sur un papier noir glacé. Deux cas peuvent se présenter : au contact des deux gouttes, il y a formation d'un précipité ou aucun précipité ne se forme. Le dernier cas est le plus commun, puisque d'habitude les vins contiennent plus de 0 gr. 50 de sulfates; mais comme néanmoins dans quelques-uns ils n'atteignent pas cette proportion, l'essai doit toujours être fait, et s'il est probant, on doit recommencer l'opération en procédant par tâtonnement, c'est-à-dire en versant goutte à goutte la solution de chlorure de baryum et en essayant à chaque fois. Outre les gouttes de sulfate de soude,

on a sur une autre lamelle disposée de la même manière déposé aussi des gouttes de chlorure de baryum. Si le vin contient plus de 0 gr. 50 de sulfates, ces dernières gouttes, au contact de la goutte du liquide surnageant, donneront un précipité et l'on sera autorisé à continuer. Au contraire, s'il y a moins de 0 gr. 50, il n'y aura aucune réaction. Bref, lorsque le vin ne précipite plus d'une part par les gouttes de chlorure de baryum ni d'autre part par le sulfate de soude, l'opération est terminée. Par cette méthode des touches on a un moyen sûr et commode pour connaître la fin de l'opération. Ce procédé est rapide, mais il exige une certaine habitude pour arriver à obtenir un résultat exact.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- BERTHELOT. — Comptes-rendus de l'Académie des Sciences.
WURTZ. — Dictionnaire de chimie.
FRÉMY. — Encyclopédie chimique.
GAUTIER. — Sophistication et analyse des vins.
CH. GIRARD. — Documents sur les falsifications des matières alimentaires.
Journal de Pharmacie et de Chimie.— Union Pharmaceutique.
BUSSY. — Recueil des travaux du Comité d'hygiène.
Annales de chimie et de physique.
DEGRULLY. — Progrès Viticole.
PORTES ET RUYSEN. — Traité de la vigne et de ses produits.
E. VIARD. — Traité de la vigne et des vins.
DE GIRARD. — Montpellier Médical.
QUESNEVILLE. — Moniteur Scientifique.
Annales de l'École nationale d'Agriculture de Montpellier.
-

PRÉPARATIONS

1. Acide chlorhydrique pur.
 2. Chlorure d'ammonium pur.
 3. Chlorure de chrome hydraté.
 4. Nitroprussiate de soude.
 5. Glycéré d'amidon.
 6. Savon amygdalin.
 7. Liniment de Rosen.
 8. Extrait de rhubarbe.
-

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Montpellier le 13 décembre 1894.
Pour le Recteur :
L'Inspecteur d'Académie délégué,
J. YON.

Vu :
Montpellier le 13 décembre 1894.
Le Directeur,
JEANJEAN.